



УДК 537.9 538.913

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ И ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ СИЛИЦИДОВ ТИТАНА И РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНИЯ В ГПУ ТИТАНЕ**FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION OF THE VIBRATIONAL AND ELECTRONIC FREE ENERGY INFLUENCE ON THE STABILITY OF TITANIUM SILICIDES AND THE SOLUBILITY OF SILICON IN HCP TITANIUM****Д.О. Полетаев, Д.А. Аксенов, А.Г. Липницкий**
D.O. Poletaev, D.A. Aksyonov, A.G. Lipnitskii*Белгородский национальный исследовательский университет,
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85**Belgorod National Research University,
85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia**E-mail: poletaev.dan@gmail.com*

Аннотация. В данной работе с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности и гармонического приближения произведена оценка влияния свободной энергии тепловых колебаний атомов и свободной энергии электронов на термодинамику образования силицидов титана Ti_5Si_3 , Ti_6Si_3 и Ti_3Si из твердого раствора кремния в ГПУ титане и на линию сольвуса. Установлено, что свободная энергия тепловых колебаний атомов вместе со свободной энергией электронов стабилизирует силицид Ti_3Si по отношению к силицидам Ti_5Si_3 и Ti_6Si_3 , предсказывая переход от равновесия твердого раствора с силицидом Ti_5Si_3 к равновесию с силицидом Ti_3Si при температуре -900 K. Силицид Ti_6Si_3 , наоборот, дестабилизируется с ростом температуры по отношению к силицидам Ti_5Si_3 и Ti_3Si . Учет указанных температурных вкладов смещает линию сольвуса в сторону больших концентраций кремния в ГПУ титане.

Resume. In this work within the framework of density functional theory and harmonic approximation we estimate the influence of the vibrational and electronic free energy on the thermodynamics of formation of Ti_5Si_3 , Ti_6Si_3 and Ti_3Si titanium silicides from solid solution of silicon in hcp titanium and on the solvus line. We established that the vibrational free energy with the electronic free energy stabilize the Ti_3Si silicide with respect to the Ti_5Si_3 and Ti_6Si_3 silicides. The transition from equilibrium of solid solution with Ti_5Si_3 silicide to the equilibrium of solid solution with Ti_3Si silicide was predicted at -900 K. On the contrary, the Ti_6Si_3 silicide destabilized with the temperature with respect to the Ti_5Si_3 and Ti_3Si silicides. The inclusion of the vibrational and electronic free energy terms shifts the solvus line to higher concentrations of silicon in hcp titanium.

Ключевые слова: титан-кремний, силициды, первые принципы, линия сольвуса, тепловые свойства, свободная энергия.

Keywords: titanium-silicon, silicides, first-principles, solvus line, thermal properties, free energy.

Введение

Титан и его сплавы обычно используют в тех случаях, когда требуется сочетание прочности, малого удельного веса и, в некоторых случаях, коррозионной стойкости. Кремний добавляется в ряд псевдо α и $\alpha+\beta$ титановых сплавов для авиационной промышленности (например, ВТ-9, Ti-834, Ti-6242S, Ti-1100) в целях повышения их жаропрочности и стойкости к окислению [1]. Кроме того, добавление кремния в качестве легирующего элемента является перспективным для титановых сплавов медицинского назначения [2–4], так как он не оказывает вредного влияния на организм человека и позволяет улучшать механические характеристики таких сплавов, а также их коррозионную стойкость [5]. Еще одним привлекательным свойством кремния является его способность ограничивать рост зерен [6] в титане, что позволяет рассматривать кремний в качестве стабилизатора



структуры в наноструктурированных титановых сплавах. Однако, кремний может также способствовать охрупчиванию титановых сплавов через образование крупных силицидов.

При разработке сплавов, легированных кремнием, важно уметь прогнозировать его распределение между фазами. Основой для такого прогноза являются многокомпонентные фазовые диаграммы. При построении многокомпонентных фазовых диаграмм используются термодинамические функции, полученные для одно- и двухкомпонентных систем. Поэтому определение термодинамических функций фаз в двухкомпонентной системе Ti-Si является важным звеном в построении многокомпонентных фазовых диаграмм, содержащих кремний. Тем не менее, несмотря на достаточно высокую исследованность системы Ti-Si, существует проблема недостатка экспериментальной информации о межфазных равновесиях в этой системе в областях низких температур и концентраций кремния.

Одной из проблем в богатой титаном области фазовой диаграммы Ti-Si является малое количество экспериментальных данных о растворимости кремния в ГПУ титане, на основании которых строится линия сольвуса. Экспериментальные данные по растворимости доступны только при температуре эвтектидной реакции, близкой к температуре полиморфного превращения титана (1156 K). При этом, существует расхождение между экспериментальными данными разных авторов [7, 8]. Проблема определения положения линии сольвуса тесно связана с вопросом о стабильной фазе, находящейся в равновесии с твердым раствором. Согласно наиболее широко используемой равновесной фазовой диаграмме Ti-Si [8], при температурах ниже 1443 K вплоть до комнатной температуры в равновесии с твердым раствором должна находиться фаза Ti_3Si . В то же время, экспериментально образование этой фазы в титан-кремниевых сплавах наблюдали только после долгих выдержек при температурах от 670 K до 1443 K. При более низких температурах наблюдали фазу Ti_5Si_3 . Отсутствие фазы Ti_3Si объяснялось низкой кинетикой ее образования.

Недостаток экспериментальных данных при низких температурах можно восполнить результатами первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности. Однако, первопринципные данные для системы Ti-Si доступны только при 0 K [9, 10] и указывают на нестабильность фазы Ti_3Si , предсказывая при этом стабильность другой фазы Ti_6Si_3 , которую не наблюдали экспериментально [9]. Экстраполяция таких первопринципных данных на область высоких температур неизбежно приведет к противоречию с экспериментальной фазовой диаграммой. Это, в свою очередь, затруднит подгонку термодинамических функций с одновременным использованием первопринципных и экспериментальных данных. Поэтому становится актуальной задача об установлении причин расхождения теории и эксперимента в вопросе стабильности фаз Ti_3Si и Ti_6Si_3 . Наиболее вероятной причиной разногласий между теорией и экспериментом является отсутствие учета температуры через свободную энергию тепловых колебаний атомов и свободную энергию электронов в первопринципных расчетах. На сегодняшний день существует немало указаний на то, что учет свободной энергии тепловых колебаний атомов и свободной энергии электронной подсистемы позволяет значительно улучшить согласие экспериментальных и первопринципных данных при конечных температурах [11].

В соответствии с упомянутыми выше проблемами, целью нашей работы является установление степени влияния свободной энергии тепловых колебаний атомов и свободной энергии электронной подсистемы на стабильность фаз Ti_3Si и Ti_6Si_3 и растворимость кремния в матрице ГПУ титана. Для достижения этой цели мы проводим расчеты свободных энергий твердого раствора и си-



лицидов титана в рамках теории функционала зарядовой плотности при конечных температурах с учетом свободной энергии тепловых колебаний атомов и свободной энергии электронов. На основании полученных температурных зависимостей свободных энергий фаз системы Ti-Si мы оцениваем термодинамическую выгодность образования силицидов титана из твердого раствора в диапазоне температур от 0 К до температуры полиморфного превращения титана и строим линию сольвуса.

Метод и детали расчетов

Образование силицидов титана из твердого раствора можно описать с помощью квазихимической реакции $m\text{Ti} + \text{Si}_{\text{sol}} \rightarrow \text{Ti}_m\text{Si}$. В этой реакции растворенный атом кремния взаимодействует с m атомами матрицы $\alpha\text{-Ti}$, образуя силицид Ti_mSi . Растворимость кремния в ГПУ титане определяется из условия равенства химических потенциалов компонентов реакции:

$$m\mu(\text{Ti}) + \mu(\text{Si}_{\text{sol}}) = \mu(\text{Ti}_m\text{Si}), \quad (1)$$

В приближении разбавленного твердого раствора и полностью стехиометрического силицида титана выражения для химических потенциалов примут следующий вид:

$$\mu(\text{Ti}) = {}^0\mu(\text{Ti}), \quad (2)$$

$$\mu(\text{Si}_{\text{sol}}) = {}^0\mu(\text{Si}_{\text{sol}}) + k_B T \ln x_{\text{Si}_{\text{sol}}}, \quad (3)$$

$$\mu(\text{Ti}_m\text{Si}) = {}^0\mu(\text{Ti}_m\text{Si}), \quad (4)$$

где ${}^0\mu(\text{Ti})$, ${}^0\mu(\text{Si}_{\text{sol}})$ и ${}^0\mu(\text{Ti}_m\text{Si})$ — стандартные химические потенциалы компонентов, $x_{\text{Si}_{\text{sol}}}$ — концентрация кремния в твердом растворе.

Подставляя (2), (3) и (4) в (1) получим выражение для концентрации кремния в твердом растворе:

$$x_{\text{Si}_{\text{sol}}} = \exp\left(\frac{{}^0\mu(\text{Ti}_m\text{Si}) - m{}^0\mu(\text{Ti}) - {}^0\mu(\text{Si}_{\text{sol}})}{k_B T}\right), \quad (5)$$

Величина $\Delta\mu = {}^0\mu(\text{Ti}_m\text{Si}) - m{}^0\mu(\text{Ti}) - {}^0\mu(\text{Si}_{\text{sol}})$ является стандартной свободной энергией образования силицида титана из твердого раствора и имеет различные значения для разных силицидов. Силицид, для которого значение $\Delta\mu$ наименьшее и будет находиться в равновесии с твердым раствором. Для каждого силицида величина $\Delta\mu$ должна по-своему зависеть от температуры. Соответственно, это будет влиять на стабильность силицидов по отношению к твердому раствору. Нашей задачей является установление степени влияния температуры через свободную энергию тепловых колебаний атомов, F_{vib} , и свободную энергию электронов, F_{elec} , на величину $\Delta\mu$ для разных силицидов в рамках первопринципных расчетов.

Первопринципные расчеты проводились в рамках теории функционала зарядовой плотности с использованием программного пакета VASP [12, 13]. Данный пакет использует базис плоских волн и поддерживает формализм метода спроецированных присоединенных волн (PAW). Для всех элементов мы использовали PAW-потенциалы, построенные в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметризацией Пердью-Бурке-Эрнзерхофа (PBE). Для титана использовался PAW-потенциал с $1s^2 2s^2 2p^6$ электронами в качестве остовных и $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ электронами в каче-



стве валентных. Для кремния использовался PAW-потенциал с $1s^2 2s^2 2p^6$ остовными электронами и $3s^2 3p^2$ валентными электронами.

Параметры расчетов подбирались таким образом, чтобы обеспечить сходимость энергий образования силицидов титана из твердого раствора на уровне ≤ 5 мЭВ/атом-Si. Тестирование сходимости проводилось по значению энергии обрезания плосковолнового базиса и плотности k-точек в зоне Бриллюэна. Значение энергии обрезания плосковолнового базиса было выбрано равным 441 эВ. Плотность k-точек в зоне Бриллюэна выбиралась такой, чтобы максимальное расстояние между k-точками не превышало $0.15 \text{ 2}\pi/\text{\AA}$ во всех направлениях. В целях улучшения сходимости полной энергии по плотности k-точек при 0 К использовалось размытие уровня Ферми методом Метфесселя-Пакстона [14] с шириной размытия 0.2 эВ.

Расчеты свободных энергий производились в полностью оптимизированных ячейках. Параметры решеток твердого раствора кремния и силицидов титана оптимизировались путем нахождения минимума полной энергии на сетке точек a и c . В каждой точке положения атомов релаксировались до сил ≤ 25 мЭВ/Å. После определения равновесных параметров решеток, положения атомов дополнительно релаксировались до сил ≤ 1 мЭВ/Å.

Свободная энергия электронной подсистемы, F_{elec} , определяется из следующих формул:

$$F_{elec} = E_{elec} - TS_{elec}, \quad (6)$$

$$E_{elec} = \int_{-\infty}^{\infty} n(\varepsilon) f(\varepsilon, T) \varepsilon d\varepsilon - \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} n(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon, \quad (7)$$

$$S_{elec} = -k_B \int_{-\infty}^{\infty} n(\varepsilon) [f(\varepsilon, T) \ln f(\varepsilon, T) + (1 - f(\varepsilon, T)) \ln(1 - f(\varepsilon, T))] \varepsilon d\varepsilon, \quad (8)$$

где $n(\varepsilon)$ — плотность электронных состояний, $f(\varepsilon, T) = [\exp[(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T] + 1]^{-1}$ — функция Ферми-Дирака. В наших расчетах мы получали свободную энергию электронной подсистемы при конечных температурах путем добавления размытия уровня Ферми функцией Ферми-Дирака с шириной размытия σ , определяемой для конкретной температуры из соотношения $\sigma = k_B T$. Чтобы сохранить заданную сходимость свободной энергии при значениях σ , соответствующих низким температурам, плотность k-точек для таких расчетов бралась в три раза выше, такой, чтобы максимальное расстояние между k-точками не превышало $0.05 \text{ 2}\pi/\text{\AA}$.

Расчеты свободной энергии тепловых колебаний атомов, F_{vib} , проводились в рамках гармонического приближения, реализованного в программном пакете Phonopy [15]. Эта энергия определяется из следующей формулы:

$$F_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{q\nu} \hbar \omega(q\nu) + k_B T \sum_{q\nu} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega(q\nu)/k_B T)], \quad (9)$$

где $\omega(q\nu)$ — частота фононов с волновым вектором q колебательной ветви ν . Частоты фононов были получены из собственных значений динамической матрицы, которая строилась прямым методом из силовых постоянных, рассчитанных на основе сил, вычисленных в модели сверхячейки в программном пакете VASP. Силы в сверхячейках рассчитывались путем прикладывания к отдельным симметрично неэквивалентным атомам смещений величиной 0.03 \AA в наиболее симметричных



направлениях. Размеры сверхячеек для расчета силовых постоянных подбирались таким образом, чтобы силы, возникающие в сверхячейке при смещении одного атома, уменьшались, как минимум, на порядок на расстоянии, соответствующем половине расстояния до его периодического образа.

Выбор сверхячейки для описания твердого раствора кремния в ГПУ титане

Выбор сверхячейки для описания твердого раствора производился на основании сходимости энергии растворения кремния по отношению к чистому ГПУ титану и кремнию в структуре алмаза при 0 К. Размеры сверхячеек брались следующие: $3 \times 3 \times 2$ (36 атомов), $3 \times 3 \times 3$ (54 атома), $4 \times 4 \times 3$ (96 атомов), $5 \times 5 \times 4$ (200 атомов) и $6 \times 6 \times 4$ (288 атомов). Энергия растворения атома кремния определялась из выражения:

$$\Delta E_{sol} = E(Ti_{m-1}Si) - \frac{m-1}{m} E(Ti_m) - E(Si), \quad (10)$$

где $E(Ti_{m-1}Si)$ — полная энергия сверхячейки ГПУ титана, состоящей из m атомов, в которой один атом титана заменен на атом кремния, $E(Ti_m)$ — полная энергия аналогичной по размеру сверхячейки, состоящей из m атомов чистого ГПУ титана, $E(Si)$ — полная энергия атома кремния в структуре алмаза. Зависимость энергии растворения от размера сверхячейки представлена в таблице 1.

Таблица 1
Table 1

Энергии ΔE_{sol} (эВ/атом-Si) растворения атома кремния в позиции замещения в ГПУ титане вместе с параметрами решетки и соотношениями c/a , зависящими от размера сверхячейки (т.е. концентрации кремния)
Energies ΔE_{sol} (eV/atom-Si) of solution of silicon atom in substitutional position of hcp titanium lattice along with the lattice parameters and c/a ratios in dependence of the supercell size (i.e. silicon concentration)

Сверхячейка	ΔE_{sol} , эВ/атом-Si	a , Å	c , Å	c/a
Ti ₃₅ Si ($3 \times 3 \times 2$)	-1.469	2.930	4.623	1.578
Ti ₅₃ Si ($3 \times 3 \times 3$)	-1.516	2.934	4.624	1.576
Ti ₉₅ Si ($4 \times 4 \times 3$)	-1.493	2.934	4.641	1.582
Ti ₁₉₉ Si ($5 \times 5 \times 4$)	-1.530	2.937	4.642	1.581
Ti ₂₈₇ Si ($6 \times 6 \times 4$)	-1.522	2.938	4.645	1.581

Из таблицы 1 видно, что для наиболее равноосных сверхячеек $3 \times 3 \times 2$, $4 \times 4 \times 3$ и $6 \times 6 \times 4$ энергия растворения атома кремния уменьшается на 24 и 29 мэВ с увеличением размера ячейки. В то же время, расчеты энергии растворения в менее равноосных сверхячейках $3 \times 3 \times 3$ и $5 \times 5 \times 4$ показали, что с увеличением размера сверхячейки только по оси c энергия растворения уменьшается сильнее (на 47 мэВ при переходе от $3 \times 3 \times 2$ к $3 \times 3 \times 3$). Увеличение же размера сверхячейки только по оси a , наоборот, увеличивает энергию растворения (на 23 мэВ при переходе от $3 \times 3 \times 3$ к $4 \times 4 \times 3$ и на 8 мэВ при переходе от $5 \times 5 \times 4$ к $6 \times 6 \times 4$). Такое поведение энергии растворения позволяет предположить, что в матрице ГПУ титана существует отталкивающее взаимодействие



между атомами кремния по оси c и притягивающее взаимодействие по оси a . При этом отталкивающее взаимодействие по оси c сильнее притягивающего взаимодействия по оси a . Из таблицы 1 также видно, что параметры решетки твердого раствора меньше параметров решетки чистого ГПУ титана. С уменьшением концентрации кремния значения параметров решетки твердого раствора и объемы растворения кремния растут.

Для расчетов термодинамических характеристик твердого раствора с учетом свободной энергии тепловых колебаний атомов и свободной энергии электронов была выбрана сверхячейка $4 \times 4 \times 3$ из 96 атомов.

Влияние температуры на равновесие между твердым раствором и силицидами титана

В бинарной системе Ti-Si в равновесии с твердым раствором может находиться только один силицид, стандартная свободная энергия образования которого из твердого раствора, $\Delta\mu$, является наименьшей. В данной работе мы оцениваем влияние температуры на величину $\Delta\mu$ через свободную энергию тепловых колебаний атомов, F_{vib} (9), и свободную энергию электронов, F_{elec} (6), для силицидов Ti_5Si_3 , Ti_6Si_3 и Ti_3Si . Для этого мы сначала определяем $\Delta\mu$ при 0 К, затем последовательно добавляем фононный и электронный вклады:

$$\Delta\mu_{Ti_mSi,0} = E_0(Ti_mSi) - mE_0(Ti) - E_0(Si_{sol}), \quad (11)$$

$$\Delta\mu_{Ti_mSi,0+vib} = \Delta\mu_{Ti_mSi,0} + F_{vib}(Ti_mSi) - mF_{vib}(Ti) - F_{vib}(Si_{sol}), \quad (12)$$

$$\Delta\mu_{Ti_mSi,0+vib+elec} = \Delta\mu_{Ti_mSi,0+vib} + F_{elec}(Ti_mSi) - mF_{elec}(Ti) - F_{elec}(Si_{sol}), \quad (13)$$

где $E_0(Ti_mSi)$, $E_0(Ti)$ и $E_0(Si_{sol})$ — полные энергии силицида титана Ti_mSi , чистого ГПУ титана и кремния в твердом растворе, посчитанные в рамках теории функционала плотности при 0 К; $F_{vib}(Ti_mSi)$, $F_{vib}(Ti)$ и $F_{vib}(Si_{sol})$ — свободные энергии тепловых колебаний атомов; $F_{elec}(Ti_mSi)$, $F_{elec}(Ti)$ и $F_{elec}(Si_{sol})$ — свободные энергии электронов.

На рисунке 1 приведены температурные зависимости величины $\Delta\mu$ для трех силицидов. Чем меньше величина $\Delta\mu$, тем стабильнее силицид при этой температуре.

Можно увидеть, без учета температурных вкладов самым стабильным является силицид Ti_5Si_3 , свободная энергия образования которого при 0 К, является наименьшей. С учетом температурных вкладов значение повышается с ростом температуры для всех силицидов. Однако для силицида Ti_3Si повышается на величину до ~50 мэВ, в то время как для силицидов Ti_5Si_3 и Ti_6Si_3 повышение составляет до ~120 мэВ и ~130 мэВ, соответственно. Это делает силицид Ti_3Si наиболее стабильным силицидом, при температурах выше 900 К. Основной вклад в повышение вносит свободная энергия тепловых колебаний атомов. Свободная энергия электронов преимущественно снижает величину с ростом температуры. Особенно это заметно для силицида Ti_3Si , свободная энергия электронов которого снижает на ~20 мэВ при температуре 1155 К. Вклад от свободной энергии электронов в температурную зависимость величины $\Delta\mu$ для силицидов Ti_5Si_3 и Ti_6Si_3 значительно

меньше, чем для силицида Ti_3Si . Это служит дополнительным фактором стабилизации силицида Ti_3Si с ростом температуры.

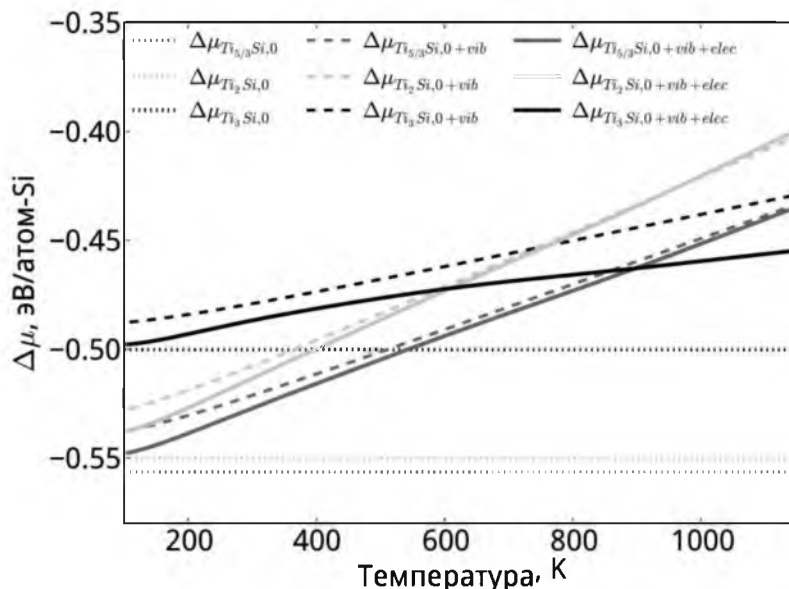


Рис. 1. Температурные зависимости величины $\Delta\mu$ для силицидов. Сплошные линии обозначают полные величины $\Delta\mu$ для Ti_5Si_3 , Ti_6Si_3 и Ti_3Si . Пунктирные линии показывают величины $\Delta\mu$ с учетом только тепловых колебаний атомов

Fig. 1. Temperature dependencies of the $\Delta\mu$ values for the silicides. The solid lines indicate the full values of $\Delta\mu$ for the Ti_5Si_3 , Ti_6Si_3 and Ti_3Si silicides. The dashed lines indicate the values of $\Delta\mu$ with inclusion of the vibrational free energy only

Таким образом, согласно нашим данным, до температуры 900 К в равновесии с твердым раствором будет находиться силицид Ti_5Si_3 , выше этой температуры — силицид Ti_3Si . Силицид Ti_6Si_3 не будет находиться в равновесии с твердым раствором во всем диапазоне температур.

Оценим теперь влияние свободной энергии тепловых колебаний атомов и свободной энергии электронов на растворимость кремния в ГПУ титане. На рисунке 2 приведены температурные зависимости концентрации кремния в твердом растворе, посчитанные путем подставления величин $\Delta\mu_{\text{Ti}_m\text{Si}_n,0}$, $\Delta\mu_{\text{Ti}_m\text{Si}_n,0+vib}$ и $\Delta\mu_{\text{Ti}_m\text{Si}_n,0+vib+elec}$ в выражение (5). При каждой температуре подставлялось наименьшее значение $\Delta\mu$ для всех трех силицидов. Растворимость определялась по отношению к самому стабильному силициду при заданной температуре.

Из рисунка 2 видно, что включение свободной энергии тепловых колебаний атомов повышает растворимость кремния в ГПУ титане примерно в 2 раза до ~1.3% ат. при температурах, близких к температуре полиморфного превращения титана. Это выше экспериментального значения ~0.8% ат. при температуре 1133 К [7] и выше значения CALPHAD ~0.51% ат. при температуре 1138 К [8]. Однако, включение свободной энергии электронов снижает растворимость кремния до ~1% ат. при этих же температурах, приближая ее значение к экспериментальному [7].

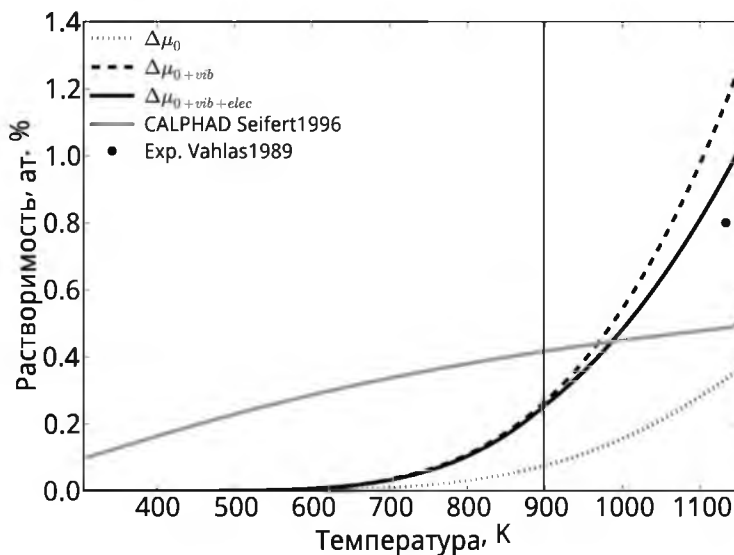


Рис. 2. Растворимость кремния в ГПУ титане по отношению к самому стабильному силициду в сравнении с экспериментальной растворимостью (Vahlas1989 [7]) и растворимостью, полученной методом CALPHAD (Seifert1996 [8]). Вертикальная линия обозначает переход от равновесия твердого раствора с силицидом Ti_5Si_3 к равновесию с силицидом Ti_3Si

Fig. 2. Solubility of silicon in hcp titanium with respect to the most stable silicide in comparison with experimental solubility (Vahlas1989 [7]) and CALPHAD solubility (Seifert1996 [8]). The vertical line indicates the transition from equilibrium of solid solution with Ti_5Si_3 silicide to the equilibrium of solid solution with Ti_3Si silicide

Заключение

В данной работе с помощью расчетов «из первых принципов» в рамках гармонического приближения изучена термодинамика образования силицидов титана из твердого раствора кремния в ГПУ титане.

Установлено, что свободная энергия тепловых колебаний атомов вместе со свободной энергией электронов стабилизирует силицид Ti_3Si по отношению к силицидам Ti_5Si_3 и Ti_6Si_3 , предсказывая переход от равновесия твердого раствора с силицидом Ti_5Si_3 к равновесию твердого раствора с силицидом Ti_3Si при температуре ~900 K. При этом, основной вклад в стабилизацию фазы Ti_3Si при высоких температурах вносит свободная энергия тепловых колебаний атомов. Силицид Ti_6Si_3 , наоборот, дестабилизируется с ростом температуры по отношению к силицидам Ti_5Si_3 и Ti_3Si . Это позволяет объяснить, почему фазу Ti_6Si_3 ни разу не наблюдали экспериментально в бинарных сплавах системы Ti-Si.

Построена линия сольвуса в системе Ti-Si и сделана оценка влияния свободной энергии тепловых колебаний атомов и свободной энергии электронов на растворимость кремния в ГПУ титане. Вклад свободной энергии тепловых колебаний атомов повышает растворимость кремния в ГПУ титане. Свободная энергия электронов, наоборот, снижает растворимость кремния, однако ее влияние на растворимость незначительно по сравнению с влиянием свободной энергии тепловых колебаний атомов и заметно только при температурах выше 900 K, когда в равновесии с твердым раствором находится силицид Ti_3Si . Хорошее согласие рассчитанного значения растворимости кремния в ГПУ титане с экспериментальным значением достигается только с одновременным учетом как свободной энергии тепловых колебаний атомов, так и свободной энергии электронной подсистемы.



Полученные в работе результаты согласуются с экспериментальными данными, дополняют экспериментальные исследования фазовой диаграммы Ti-Si и могут быть использованы при построении многокомпонентных фазовых диаграмм сплавов на основе титана, легированных кремнием.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ № 3.1282.2014/К.

Список литературы

1. Welsch G., Boyer R., Collings E.W. 1993. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. ASM International, 788.
2. Handtrack D., Sauer C., Kieback B. 2007. Microstructure and properties of ultrafine-grained and dispersion-strengthened titanium materials for implants. *Journal of Materials Science*, 43(2): 671–9.
3. Handtrack D., Despang F., Sauer C., Kieback B., et al. 2006. Fabrication of ultra-fine grained and dispersion-strengthened titanium materials by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 437(2): 423–9.
4. Hsu H.-C., Wu S.-C., Hsu S.-K., Li Y.-C., et al. 2014. Structure and mechanical properties of as-cast Ti–Si alloys. *Intermetallics*, 47: 11–6.
5. Jiang Z., Dai X., Middleton H. 2011. Effect of silicon on corrosion resistance of Ti–Si alloys. *Materials Science and Engineering: B*, 176(1): 79–86.
6. Oh J.-M., Lim J.-W., Lee B.-G., Suh C.-Y., et al. 2010. Grain Refinement and Hardness Increase of Titanium via Trace Element Addition. *Materials Transactions*, 51(11): 2009–12.
7. Vahlas C., Chevalier P.Y., Blanquet E. 1989. A thermodynamic evaluation of four Si-M (M = Mo, Ta, Ti, W) binary systems. *Calphad*, 13(3): 273–92.
8. Seifert H.J., Lukas H.L., Petzow G. 1996. Thermodynamic optimization of the Ti-Si system. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 87(1): 2–13.
9. Colinet C., Tedenac J.-C. 2010. Point defects and chemical potentials in D88–Sn₃Ti₅. *Intermetallics*, 18(4): 459–71.
10. Poletaev D.O., Lipnitskii A.G., Kartamyshev A.I., Aksyonov D.A., et al. 2014. Ab initio-based prediction and TEM study of silicide precipitation in titanium. *Computational Materials Science*, 95: 456–63.
11. Fultz B. 2010. Vibrational thermodynamics of materials. *Progress in Materials Science*, 55(4): 247–352.
12. Kresse G. 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16): 11169–86.
13. Kresse G. 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3): 1758–75.
14. Methfessel M., Paxton A. 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6): 3616–21.
15. Togo A., Oba F., Tanaka I. 2008. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures. *Physical Review B*, 78(13): 134106.